

Determinación de la banda prohibida de energía en el silicio

Lorena Sigaut^a y Pablo Knoblauch^b

Laboratorio 5 – Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Universidad de Buenos Aires

Octubre de 2001

La existencia de un rango prohibido de energía (band-gap) entre las bandas de valencia y de conducción es esencial para la explicación de las características eléctricas de los semiconductores.

Este es un simple experimento para determinar el band-gap a temperatura 0K, de un cristal de silicio con impurezas de boro, de caras paralelas y de forma arbitraria. Se basa en la dependencia de la resistividad del Si con la temperatura, dando resultados satisfactorios. Para la determinación de la resistividad se utilizan el método de las cuatro puntas y se anulan los potenciales de contacto.

I. Introducción

Una característica notable de algunos materiales es que tienen una alta resistividad eléctrica y que al aumentar la temperatura la misma decrece, a diferencia de lo que se observa en los metales. Estos materiales son llamados semiconductores y se pueden estudiar sobre la base de la teoría de bandas.

Teoría de bandas¹

En 1930, se desarrolló la teoría de las bandas de energía de los sólidos. En vez de considerar niveles discretos de energía en un cristal, dado su gran número, se consideraron bandas de energía. Los diversos niveles de valencia conforman la banda de valencia y los primeros niveles de excitación están englobados en la banda de conducción. Ambas bandas están separadas por un intervalo de energía prohibida (llamado Band-gap) que corresponde a la energía que debe recibir un electrón de la banda de valencia para pasar a la banda de conducción. En los materiales aisladores, el intervalo es grande, mientras que en los semiconductores es relativamente estrecho. En los conductores

las bandas de valencia y de conducción se solapan en la realidad (fig 1).



Figura 1: ancho relativo de las bandas prohibidas de energía en los aisladores, semiconductores y conductores.

La capa de valencia de un átomo de silicio contiene cuatro electrones de valencia. Cuando se encuentra en su forma cristalina, los electrones de valencia de un átomo se alinean con los electrones de valencia de los átomos adyacentes formando enlaces covalentes (pares de electrones compartidos).

A bajas temperaturas, esta disposición forma una estructura completamente rígida, ya que todos los electrones de valencia están ligados en los enlaces covalentes. Por lo tanto, mientras que los enlaces permanezcan intactos el silicio se comporta como un aislante.

Al aumentar la temperatura la resistencia óhmica del material disminuye. El aumento de temperatura comunica a algunos electrones la energía suficiente para saltar a la banda de conducción, donde se comportan como portadores de corriente al estar bajo la influencia de un campo eléctrico. Pero a su vez, el electrón que pasó de banda deja un nivel vacío lo que permite que los electrones de la banda de valencia se aceleren, se genera entonces otro tipo de portador de corriente: el hueco, que tiene igual carga que el electrón pero opuesta, ver figura 2.

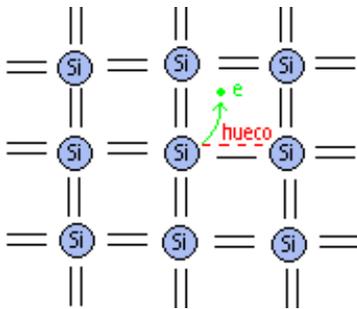


Figura 2: representación esquemática de un cristal de Si puro, en dos dimensiones, ilustrando los enlaces covalentes entre átomos. En verde la ruptura de un enlace covalente que produce un electrón y un hueco.

Obsérvese que los huecos se desplazan en la banda de valencia y ante la presencia de un campo eléctrico son arrastrados hacia el terminal negativo; mientras que los electrones se mueven en la banda de conducción y son atraídos por el terminal positivo.

Este tipo de conducción, que implica la generación de pares electrón-hueco, se denomina *conducción intrínseca* y es a menudo indeseable.

La conductividad del silicio aumentará si aumenta el número de portadores. Se podría controlar la conductividad del silicio rompiendo enlaces covalentes pero se debería suministrar gran cantidad de energía para romperlos y se generaría ambos tipos de portadores.

Otra manera de aumentar la conductividad del silicio es el agregado de impurezas. Por un proceso de dopaje, se introduce en muy poca cantidad (1 átomo de impureza por 10^7 átomos de silicio), algún tipo de átomo pentavalente (cinco electrones de valencia) como el arsénico el fósforo o antimonio. Cada átomo de arsénico, por ejemplo, estará rodeado por cuatro de silicio y formará cuatro enlaces covalentes quedándole un electrón de valencia débilmente ligado al arsénico (fig. 3-a). Las ventajas de este método son que se requiere muy poca energía para desplazar al quinto electrón de valencia a la banda de conducción, y por otro lado, que no se generará ningún hueco en la banda de valencia, obteniendo así un solo tipo de portador. Este silicio rico en electrones se llama de tipo N y las impurezas pentavalentes, átomos donadores. La presencia de estos átomos donadores tienen el efecto de crear una estrecha banda de energía permitida debajo de la banda de conducción, ver figura 3-b.

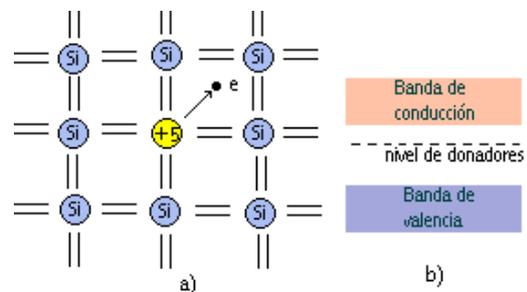


Figura 3: a) la introducción de un átomo pentavalente en el cristal de Si produce un electrón débilmente ligado sin que aparezca un hueco. b) los iones donadores crean un nivel de energía desde el cual los electrones se excitan con mayor facilidad a la banda de conducción.

De la misma forma, si se dopa al silicio con un material trivalente como el indio, el aluminio o el galio, es posible generar silicio tipo P, rico en huecos. En este caso la impureza, llamada átomos aceptores, tiene un enlace covalente incompleto, o sea

un hueco (fig.4-a). Aquí tenemos abundancia de cargas libres positivas, de ahí se llama tipo P. La presencia de los átomos aceptores tienen el efecto de crear un estrecho nivel de energía permitida justamente por encima de la banda de valencia (fig. 4-b).

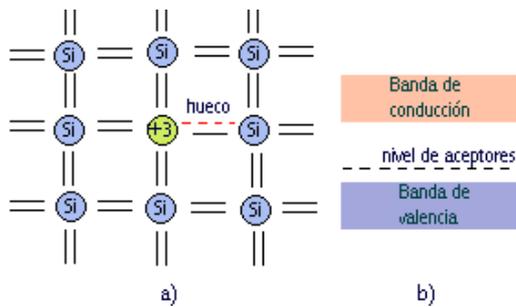


Figura 4: a) la introducción de un átomo trivalente en el cristal de Si genera un hueco. b) los iones aceptores crean un nivel de energía que puede ser alcanzado con mayor facilidad por los electrones de la banda de valencia.

II. Desarrollo teórico

La conductividad de un material con un solo tipo de portadores de carga puede expresarse como:

$$\sigma = q\mu n$$

Donde, q es la carga de los portadores, μ su movilidad y n la densidad de los mismos. La movilidad se define como el cociente entre la velocidad media de los portadores y el campo eléctrico que los acelera.

Como vimos en la sección anterior, un semiconductor posee dos tipos de portadores de carga, los positivos (huecos) y los negativos (electrones libres). En particular el silicio tiene tres tipos de huecos portadores, además de los electrones, por lo tanto en este caso la conductividad se escribe como:

$$\sigma = e(\mu_n n + \mu_{ef} p) \quad (1)$$

Donde e es la carga de los portadores, μ_{ef} es un promedio pesado de la movilidad de los tres tipos de huecos y p la densidad de los mismos.

Para esta experiencia se utilizó silicio hiperpuro con impurezas de boro que es trivalente. A temperatura ambiente, la muestra es de tipo p, o sea la densidad de huecos es mayor a la de electrones por lo que la variación de conductividad se debe principalmente a la variación de la movilidad de los huecos, esta es la llamada *zona extrínseca*. Pero a medida que se eleva la temperatura los electrones van adquiriendo la energía necesaria para pasar a la banda de conducción, lo que hace que las densidades de los distintos portadores se vayan equiparando. Esta zona se denomina *intrínseca* y en el silicio comienza a partir de los 200K aproximadamente². En esta región puede probarse que³:

$$n \approx p \propto T^{3/2} e^{-E_g/2kT} \quad (2)$$

Como además el grado de impurezas en la red no es muy alto (aprox. 1 átomo de B por cada 10^{13} de Si), la movilidad a altas temperaturas (superiores a 400K) estará principalmente determinada por la dispersión de los portadores de carga debido a oscilaciones acústicas de la red (scattering por fonones acústicos), por lo tanto en este caso:

$$\mu_n, \mu_{ef} \propto T^{-3/2} \quad (3)$$

Combinando las ecuaciones 1, 2 y 3 se obtiene:

$$\sigma = K e^{-E_g/2kT} \quad (4)$$

Donde K varía con la temperatura pero se puede considerar constante frente a la variación del factor exponencial, siempre y cuando $E_g \gg k_B T$.

En principio, si se linealiza la ecuación 4 y se grafica en la zona intrínseca, se obtendría una recta con pendiente igual al valor del band-gap.

III. Procedimiento Experimental

Para medir la conductividad de una muestra de Silicio hiperpuro con impurezas de Boro (aprox. 1 átomo de B por cada 10^{13} de Si) de geometría plano-paralela, utilizamos el método denominado “cuatro puntas”: se inyecta una corriente por dos electrodos y se mide la diferencia de potencial entre los otros dos. En nuestro caso utilizamos una fuente regulada de tensión.

Primero, colocamos la muestra con los contactos hechos en tungsteno (a altas temperatura mantiene su elasticidad) sobre un portamuestras de acero aislado de la muestra con láminas de mica. Luego, este dispositivo lo introducimos dentro de un horno eléctrico, para trabajar en un rango de temperaturas mayores a 400K (zona intrínseca del material). La temperatura la controlamos con un termostato y la medimos con una termocupla, ver figura 1.

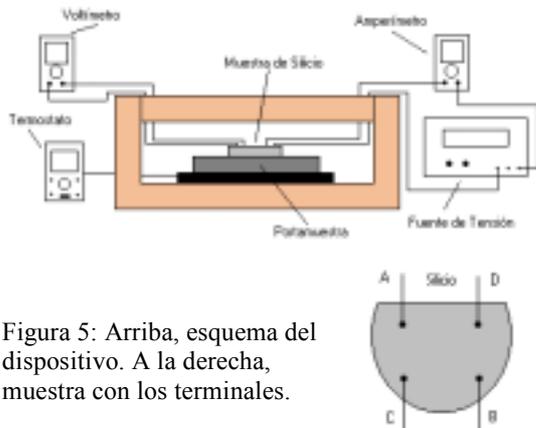


Figura 5: Arriba, esquema del dispositivo. A la derecha, muestra con los terminales.

Medimos la caída de tensión entre dos terminales y la corriente que circula entre los otros dos para diferentes temperaturas dentro de un rango de 425K a 620K.

Con estos valores, obtenemos la resistencia entre los electrodos (fig 5, derecha) de la siguiente forma:

$$R_{AD,CB} = V_{CB}/I_{AD} \quad \text{y} \quad R_{BD,AC} = V_{AC}/I_{BD}$$

Y con esto, podemos calcular numéricamente la resistividad (que es la inversa de la conductividad) utilizando la expresión⁴:

$$e^{-\frac{\pi R_{AD,CB} d}{\rho}} + e^{-\frac{\pi R_{BC,DA} d}{\rho}} = 1 \quad (5)$$

Donde d es el espesor de la muestra y ρ es la resistividad.

Pero hay que tener una consideración importante: los potenciales termoeléctricos y de contacto (V_{TyC}). Para medir el valor real de tensión sobre la muestra ($V_{Muestra}$), hay que promediar los valores de tensión obtenidos por los multímetros (V_{Mult}) en uno y otro sentido de la corriente aplicada, o sea:

$$V_{Mult}(I) = V_{Muestra} + V_{TyC}$$

$$V_{Mult}(-I) = -V_{Muestra} + V_{TyC}$$

Para anular el efecto de los potenciales V_{TyC} , restando las ecuaciones anteriores:

$$V_{Muestra} = [V_{Mult}(I) - V_{Mult}(-I)]/2$$

IV. Análisis de los Resultados

Una vez que hallamos el valor numérico de la resistividad⁵, resolviendo la ec. 5, calculamos la conductividad σ ($\sigma = 1/\rho$). Luego, graficamos $\ln(\sigma)$ en función de $1/2k_B T$. El resultado se muestra en la figura 6.

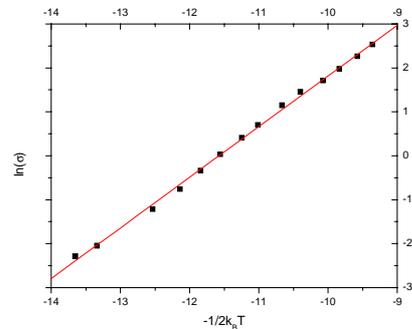


Figura 6: Gráfico del $\ln(\sigma)$ vs $1/2k_B T$

Ajustamos los datos de la figura 6 por una recta de la forma. $y = A + B \cdot x$. Los valores de las constantes son:

$$A = (13,3 \pm 0,2)$$

$$B = (1,153 \pm 0,015)$$

Para todos nuestros cálculos consideramos que el Band-Gap no varía con la Temperatura. Pero si suponemos que

$$E_g = E_g(0) - \alpha T$$

donde $E_g(0)$ es la extrapolación de la banda de energía a temperatura cero y α una constante independiente de la temperatura, reemplazamos en la ec. 4 y tomamos el logaritmo natural, obtenemos:

$$\ln(\sigma) = [\ln(K) + \alpha/2k_B] - E_g(0)/2k_B T$$

Esto nos dice que la pendiente de la recta es el Band-gap de energía a temperatura cero.

$$E_g(0) = (1,153 \pm 0,015) \text{ eV}$$

V. Conclusiones

El valor calculado del band-gap a temperatura cero es muy próximo al valor encontrado en la bibliografía: $E_g(0) = 1,17 \text{ eV}^2$.

Vemos en la figura 6 que se verifica la relación lineal entre el $\ln(\sigma)$ y $1/2k_B T$. Descartamos los datos de temperaturas menores a 425K (que se apartan del régimen lineal), ya que no pertenecen a la zona intrínseca del semiconductor.

En cuanto al desarrollo experimental, se decidió que la adquisición de datos en forma manual era la más confiable. Cabe destacar la importancia del termostato, ya que permitió mantener una temperatura aproximadamente constante al realizar todas las mediciones necesarias para calcular la resistividad.

Otro método para determinar el valor de band-gap en los semiconductores es mediante la utilización de transistores de

germanio o silicio⁶. En este caso las mediciones se realizan a temperaturas inferiores a la ambiental (300K aprox.) llegando a la temperatura del nitrógeno líquido (77K aprox.) por lo cual requiere de la preparación de diferentes baños térmicos.

Por otra parte, el método utilizado en esta experiencia es muy sencillo, no requiere de elementos sofisticados y es un buen ejemplo para ilustrar la teoría de bandas en los semiconductores.

^a lurilus@yahoo.com.ar

^b pablotk@hotmail.com

¹ recopilación basada en los libros: P. Cutler, "Análisis de circuitos con semiconductores", McGraw-Hill, (1978), cap. 1; E. M. Purcell, "Electricidad y magnetismo", segunda edición, berkeley physics course-volumen 2, editorial reverté, (1988), p 139-143

² Ashcroft y Mermin, "Solid State Physics", internacional edition, Saunders College Publishing, (1976), el valor se encuentra en la tabla 28.1, p. 566.

³ Ch. Kittel, "Introducción a la física del estado sólido", tercera edición, editorial Reverté, (1998). Cap 8, en especial p. 242-246.

⁴ Se utilizó la técnica de van der Pauw para medir la resistividad. Para mayor información:

L. J. Van der Pauw, "A method of measuring specific resistivity and hall effect of discs of arbitrary shape", Philips Res. Rep. **13**, 1-9 (1958).

D. K. De Vries y A. D. Wieck, "Potencial distribution in de van der Pauw technique", Am. J. Phys. **63** (1995), p.1074.

⁵ Para efectuar el cálculo numérico se utilizó el Maple.

⁶ Para mayor información de los experimentos buscar en:

P. Collings, "Simple measurement of the band gap in silicon and germanium", Am. J. Phys. **48** (1980), p. 197.

L. Kirkup y F. Placido, "Undergraduate experiment: determination of the band gap in silicon and germanium", Am. J. Phys. **54** (1986), p. 918.